

## ГИДРОХИМИЯ И ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

УДК 556.114.6:546 (282.247.211)

### ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ФОСФОРА В ВОДОЕМАХ ГУМИДНОЙ ЗОНЫ

**А. В. Рыжаков, М. В. Зобкова, П. А. Лозовик**

*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН*

На примере разнотипных водных объектов Карелии установлены закономерности содержания и распределения в них основных форм фосфора – минерального, органического, взвешенного и связанного с железом в комплексах с гумусовыми веществами. Выявлена сезонная изменчивость содержания форм фосфора в водных объектах Карелии различного трофического статуса.

**Ключевые слова:** водоемы гумидной зоны; биогенный элемент фосфор; автохтонное и аллохтонное органическое вещество; ДЭАЭ-целлюлоза.

**A. V. Ryzhakov, M. V. Zobkova, P. A. Lozovik. PATTERNS IN THE CONCENTRATION AND DISTRIBUTION OF PHOSPHORUS FORMS IN WATER BODIES OF THE HUMID ZONE**

Regularities in the concentration and distribution of basic forms of phosphorus such as mineral, organic, suspended and bound to iron in complexes with humic substances were determined for diverse Karelian water bodies. Seasonal variations of the concentrations of phosphorus forms in Karelian water bodies of different trophic status were found.

**Key words:** humid zone waters; phosphorus as nutrient; autochthonous and allochthonous organic matter; DEAE-cellulose.

#### Введение

Фосфор является важнейшим биогенным элементом. Главными источниками его поступления в водоемы служат фосфорсодержащие породы и атмосферные осадки. Кроме того, различные виды антропогенного влияния вызывают значительное повышение содержания

общего фосфора ( $P_{\text{общ}}$ ), что способствует процессу эвтрофирования природных вод [Алекин, 1970]. Минеральный ( $P_{\text{мин}}$ ), или «реакционноспособный», фосфор, представленный главным образом фосфатами ( $H_2PO_4^-$ ;  $HPO_4^{2-}$ ), активно потребляется водными организмами для своего роста и развития в процессе фотосинтеза. Органическую форму ( $P_{\text{орг}}$ ) можно

рассматривать как «резервную». В случае возникновения дефицита этого биогенного элемента включаются биохимические механизмы превращения органического фосфора в минеральный под действием специфических ферментов – щелочной и кислотной фосфатаз. При деструкции органического вещества (ОВ) минеральный фосфор вновь возвращается в водную среду. Ранее нами были установлены количественные закономерности этих превращений, обуславливающих в целом круговорот фосфора в водоемах гумидной зоны [Ryzhakov, Sabylina, 2015].

Ввиду многообразия соединений фосфора в природной воде ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , полифосфаты, органический, связанный с Al и Fe и др.), которые находятся как во взвешенной, так и в растворенной форме, не представляется возможным точно установить содержание каждой из них, в частности, выделить органическую, в которую в той или иной степени попадут связанные с железом неорганические фосфаты. Очень часто в гидрохимической практике используется расчетный метод определения  $P_{\text{орг}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{мин}}$ , но в данную форму попадут и неорганические соединения фосфора, которые не прореагировали с реактивом Дениже – Аткинса. Поэтому указанный способ расчета  $P_{\text{орг}}$  не дает однозначного результата и носит условный характер. Под органическим фосфором следует понимать фосфор, входящий в состав органических соединений и связанный с железом, находящимся в виде комплексов с гумусовыми веществами и не усваиваемым фитопланктоном. Взвешенный фосфор указывает, какая доля всех форм фосфора находится во взвешенном состоянии. Ее можно рассчитать по разности содержания общего фосфора до и после центрифугирования проб воды:  $P_{\text{общ}} - P_{\text{раств}} = P_{\text{взв}}$ , а  $P_{\text{раств}}$  учитывает количество всех форм фосфора, находящихся в растворенном состоянии. Кроме того, значительная часть фосфора (как минерального, так и органического) может быть связана с соединениями железа и находится в составе гумусовых веществ [Linnik et al., 2013], что особенно важно для водоемов гумидной зоны. Такие водные объекты (озера и реки) характеризуются высокими значениями перманганатной окисляемости (ПО) и других косвенных показателей содержания ОВ. Эту форму фосфора можно установить по разности  $P_{\text{общ}}$  до и после адсорбции гумусовых кислот на ДЭАЭ-целлюлозе.

Следовательно, аналитически или расчетным путем можно установить следующие основные формы фосфора в поверхностных водах гумидной зоны:

1) общий фосфор ( $P_{\text{общ}}$ ), характеризующий валовое содержание всех форм фосфора в воде (растворенного, взвешенного, минерального, органического и Fe-связанного с гумусовыми веществами);

2) минеральный, или «реакционноспособный» фосфор ( $P_{\text{мин}}$ ), включающий все фосфаты, которые реагируют с реактивом Дениже – Аткинса. Это наиболее важная с точки зрения биопродуктивности водоема форма фосфора;

3) растворенный фосфор ( $P_{\text{раств}}$ ) определяется после удаления взвешенных веществ центрифугированием. Кроме минерального фосфора он содержит органические соединения фосфора, растворенные в воде;

4) взвешенный фосфор ( $P_{\text{взв}}$ ) вычисляется по разности  $P_{\text{общ}}$  и  $P_{\text{раств}}$ . Он включает как минеральные, так и органические соединения фосфора, нерастворимые в воде;

5) железосвязанный с гумусовыми веществами ( $P_{\text{Fe-связ}}$ ) фосфор рассчитывается по разности  $P_{\text{общ}}$  до и после удаления взвешенных частиц и гумусовых веществ адсорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе за вычетом  $P_{\text{взв}}$ ;

6) органический фосфор ( $P_{\text{орг}}$ ) включает как растворенный в составе автохтонного ОВ, так и нерастворенный в составе взвешенных и гумусовых веществ аллохтонного происхождения. Его определение в аналитическом виде является наиболее сложной задачей, поэтому используют расчетный метод – по разнице между общим и минеральным фосфором в исходной воде.

Таким образом, при данном методическом подходе некоторые формы фосфора (например,  $P_{\text{орг}}$  или  $P_{\text{взв}}$ ) могут попадать в различные из перечисленных групп, что зачастую усложняет составление их общего баланса.

Целью данной работы является установление закономерностей содержания и распределения фосфора в водоемах гумидной зоны на примере разнотипных водных объектов Карелии. Предполагалось выявить зависимость распределения важнейших форм этого биогенного элемента от трофического статуса водных объектов и сезонов года.

## Объекты и методы исследования

Исследование было проведено на разнотипных водных объектах Республики Карелия: в летний период 2011 г. – на 28 и в течение четырех гидрологических сезонов 2012–2013 гг. – на 17 водоемах (рис. 1). Все выбранные водные объекты отличаются по гидрологическим и химическим показателям, а также по уровню трофии.

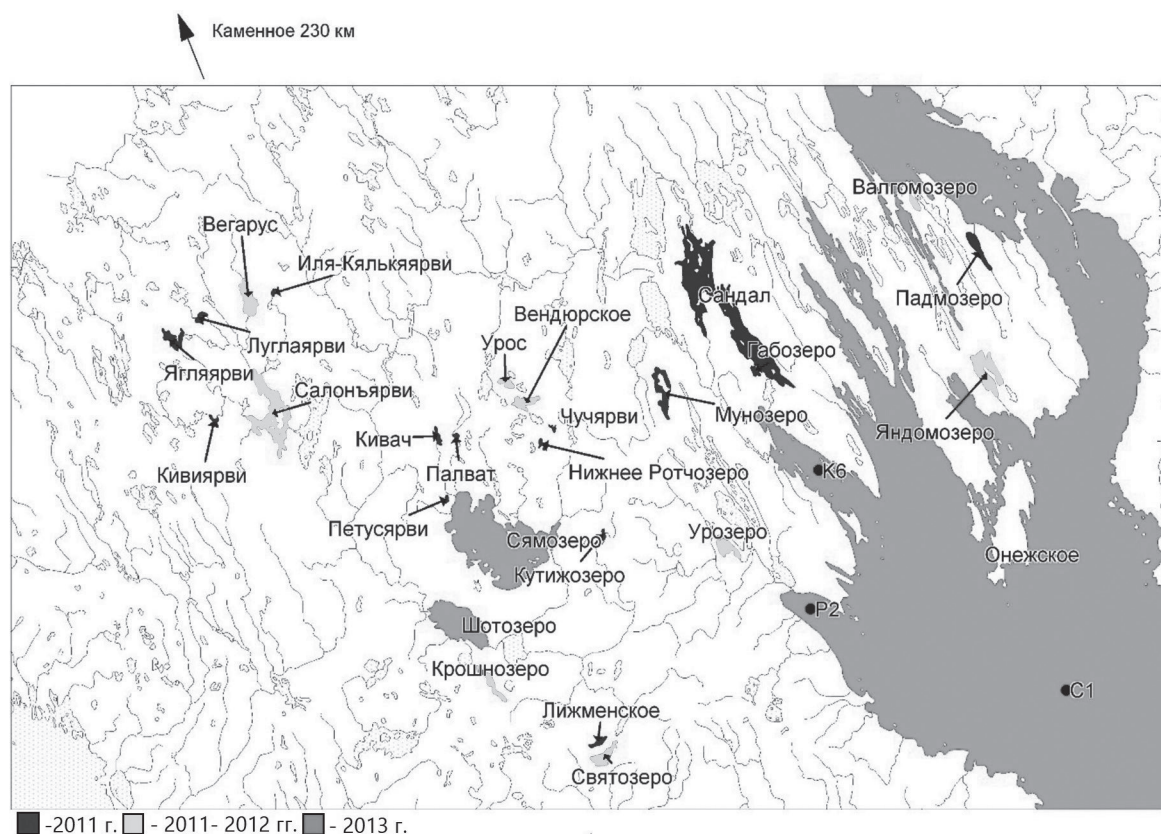


Рис. 1. Схема расположения исследованных водных объектов

	ультраолиго- трофные		олиго- трофные	мезо- трофные	эвтрофные	высоко- эвтрофные
Низкогумусные $P_{\text{общ}}$ , мкг/л	2	4	10	25	60	150
Мезогумусные $P_{\text{общ}}$ , мкг/л	2	5	12	30	75	190
Мезополигумусные $P_{\text{общ}}$ , мкг/л	2	6	15	40	95	235
Полигумусные $P_{\text{общ}}$ , мкг/л	3	8	20	50	125	310
	низкотрофные		среднетрофные		высокотрофные	

Рис. 2. Классификация вод гумидной зоны по трофности [Лозовик, 2013]

Количественный химический анализ железа, перманганатной окисляемости и  $P_{\text{общ}}$  и  $P_{\text{мин}}$  проводился по аттестованным методикам [Руководство..., 2009]. Для удаления взвешенных веществ из воды использовалось центрифугирование проб, которое проводили в течение 15 мин при 4000 об./мин. Адсорбция гумусовых веществ из воды осуществлялась при помощи диэтиламиноэтилцеллюлозы (ДЭАЭ-целлюлоза) по разработанной методике [Лозовик, Мусатова, 2013].

Общий фосфор определяли в исходной воде, в центрифугированных пробах (для

оценки доли взвешенного фосфора) и в пробах, обработанных ДЭАЭ-целлюлозой. В последнем случае адсорбент поглощал гуминовые и фульвовые кислоты в комплексе с железом, а также и тот фосфор, который был связан с этими соединениями и находящийся во взвеси. В тех же самых пробах был определен и минеральный фосфор.

## Результаты и обсуждение

Для разделения исследуемых водоемов по трофности применялась недавно

разработанная классификация [Лозовик, 2013], которая учитывает  $P_{\text{общ}}$  – основной лимитирующий биогенный элемент в поверхностных водах гумидной зоны. В целом шкала трофности разделяется на три области: высокотрофных (эвтрофных и высокоэвтрофных), низкотрофных (ультраолиготрофных и олиготрофных) и промежуточную между ними – среднетрофных

Таблица 1. Формы фосфора в поверхностных водах Карелии, мкг/л

Статистические показатели	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{взв}}$	$P_{\text{мин}}$
Мин.	2	0	0
Макс.	204	63	109
Ср. арифм.	24	9	5
Ср. геом.	18	6	3
Медиана	17	5	2
1-й квартиль	10	4	0
3-й квартиль	27	9	4
Станд. откл.	25	9	13
n	799	171	744

(мезотрофных) водоемов. Выше верхней границы высокоэвтрофных располагаются гипертрофные водные объекты, но на территории Карелии они не встречаются (рис. 2).

Содержание  $P_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{взв}}$  и  $P_{\text{мин}}$  в природных водах Карелии изменяется в очень широких пределах (табл. 1). Так, концентрация  $P_{\text{общ}}$  варьирует от 2 до 200 мкг/л, причем верхний предел не связан с антропогенным влиянием, а соответствует особенностям природных объектов. В целом распределение  $P_{\text{общ}}$  выглядит таким образом, что в большинстве объектов (75 %) его содержание <26 мкг/л, у половины объектов оно находится в пределах 10–26 мкг/л, у четверти – <10 мкг/л [Лозовик, 2006].

Содержание  $P_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{мин}}$ ,  $P_{\text{взв}}$ ,  $P_{\text{Fe-связ}}$  и  $P_{\text{орг}}$  в исследуемых водоемах летом 2011 г. представлено в таблице 2. Как видно из полученных данных, водные объекты значительно отличаются друг от друга как по общему содержанию, так и по распределению отдельных форм фосфора. Содержание общего фосфора в водоемах

Таблица 2. Содержание различных форм фосфора в исследуемых водоемах летом 2011 г.

Водный объект	Формы фосфора, мкг/л							
	До адсорбции			После адсорбции		Расчетные		
	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{раст}}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{орг}}$	$P_{\text{взв}}$	$P_{\text{Fe-связ}}$
оз. Иля-Калькянъярви	21	6	15	9	2	15	6	6
оз. Вегарусъярви	17	5	-	-	2	12	-	-
оз. Салонъярви	24	6	23	12	1	18	1	11
оз. Яглярви	29	6	17	18	3	23	12	11
р. Кутижма	112	49	71	-	9	63	41	-
оз. Кивиярви	20	6	13	11	2	14	7	2
оз. Лугларви	28	6	21	7	4	22	7	14
оз. Яндомозеро	52	4	24	-	5	48	28	-
оз. Валгомозеро	40	8	12	-	6	32	28	-
оз. Падмозеро	31	9	9	14	5	22	12	5
оз. Петусъярви	36	11	13	-	10	25	23	-
оз. Чучъярви	10	2	5	-	0,5	8	5	-
оз. Вендюрское	27	2	22	16	1	25	5	6
оз. Урос	9	1	5	-	0,5	9	4	-
оз. Ротчезеро	51	9	29	26	3	42	22	3
оз. Палват	97	7	59	49	3	90	38	10
оз. Кивач	39	4	20	16	2	35	19	4
оз. Мунозеро	16	1	6	-	0,5	15	10	-
оз. Урозеро	9	1	2	1	0,5	8	7	1
оз. Крошнозеро	192	10	17	-	5	182	175	-
оз. Лижемское	12	1	10	8	0,5	11	2	2
оз. Святозеро	104	5	16	14	0,5	99	88	2
оз. Сандал	9	1	6	2	-	8	3	4
оз. Габозеро	26	2	7	7	1	24	19	0
оз. Онежское (С1 поверх.)	11	1	6	1	0,5	10	5	5
оз. Онежское (С1 придон.)	7	1	6	7	0,5	7	1	0
оз. Выгозеро (придон.)	14	2	11	3	0,5	12	3	8

Примечание. Здесь и далее: прочерк – отсутствие данных.



варьирует от 7 до 192 мкг/л, в то время как растворенного – только от 5 до 59 мкг/л. Как видно, центрифугирование проб приводит в большинстве случаев к довольно значительному снижению содержания  $P_{\text{общ}}$ . Так, концентрация  $P_{\text{общ}}$  в оз. Крошнозеро составила 192 мкг/л, а  $P_{\text{раст}}$  – только 17 мкг/л, остальное пришлось на взвешенную форму, что связано с активной вегетацией фитопланктона в период цветения воды в этом водоеме в 2011 г. В целом установлено, что доля  $P_{\text{взв}}$  в исследуемых водных объектах меняется в широком диапазоне (от 5 до 91 %), составляя в среднем около 45 %. Данные по значению ПО показывают, что в большинстве проб происходит некоторое снижение этого показателя после удаления взвешенных веществ (табл. 3). Наибольшие изменения показателя ПО в воде после центрифугирования отмечены для эвтрофных озер Крошнозеро, Святозеро, а также р. Кутижма.

Содержание минерального фосфора изменяется в более узком диапазоне, чем общего, – от 1 до 49 мкг/л и в среднем составляет

6 мкг/л. Такое низкое содержание  $P_{\text{мин}}$  во всех водных объектах, кроме р. Кутижма, объясняется протеканием продукционных процессов, в результате которых происходит активное потребление  $P_{\text{мин}}$ . Концентрация  $P_{\text{мин}}$  также снижается после центрифугирования проб, хоть и в гораздо меньшей степени, чем для  $P_{\text{общ}}$ .

Адсорбция проб воды на ДЭАЭ-целлюлозе во всех случаях также приводит к значительному снижению содержания  $P_{\text{мин}}$  и  $P_{\text{общ}}$  (табл. 2), которое количественно характеризует доли взвешенного и железосвязанного фосфора в пробах воды. Данные таблицы 3 свидетельствуют, что после адсорбции резко снижается показатель ПО. Это объясняется поглощением гуминовых веществ адсорбентом. Что касается железа, то адсорбция его вместе с гумусовыми веществами ДЭАЭ-целлюлозой приводит к снижению концентрации этого элемента в несколько раз, вплоть до аналитического нуля (табл. 3). Данный факт можно объяснить тем, что большая часть Fe находится в составе комплексных соединений с фульвовыми

Таблица 3. Концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  и величины ПО в исходной, центрифугированной воде и после адсорбции гуминовых веществ в выбранных водоемах летом 2011 г.

Водный объект	$Fe_{\text{общ}}$ , мг/л		% адсорб. $Fe_{\text{общ}}$	ПО, мгО/л		
	исходная	после адсорбции		исходная	центр.	после адсорбции
оз. Иля-Калькянъярви	0,82	0,06	93	21,6	21,6	2,0
оз. Вегарусъярви	0,54	0,25	54	16,3	15,3	1,9
оз. Салонъярви	0,78	0,15	81	19,5	13,9	1,8
оз. Яглярви	0,80	0,28	65	14,3	14,3	2,6
р. Кутижма	7,25	1,55	79	41,8	35,8	2,8
оз. Петусъярви	1,48	0,47	68	19,2	19,2	2,0
оз. Луглярви	0,82	0,22	73	16,1	15,9	1,8
оз. Валгомозеро	0,04	<0,01	~100	5,7	4,1	2,9
оз. Падмозеро	0,13	<0,01	~100	10,6	10,6	3,6
оз. Чучъярви	0,06	<0,01	~100	4,3	4,3	1,3
оз. Вендюрское	0,25	0,08	68	6,7	6,7	1,5
оз. Урос	0,09	0,03	67	3,9	3,9	1,5
оз. Нижн. Ротчезеро	0,94	0,42	55	15,9	15,9	3,6
оз. Палват	1,75	0,82	53	22,7	22,7	3,3
оз. Кивач	0,90	0,34	62	21,5	21,5	3,4
оз. Мунозеро	0,025	<0,01	~100	3,9	3,9	1,2
оз. Урозеро	0,04	<0,01	~100	3,9	2,7	1,9
оз. Крошнозеро	0,60	0,14	77	16,8	12,4	4,3
оз. Лижемское	0,09	0,03	67	5,2	4,6	1,4
оз. Святозеро	0,11	0,05	55	6,8	5,8	2,3
оз. Санда	0,27	0,13	52	11,4	11,4	4,7
оз. Габозеро	0,27	0,08	70	11,4	11,4	2,2
оз. Онежское (С <sub>1</sub> поверх.)	0,06	<0,01	~100	-	-	-
оз. Онежское (С <sub>1</sub> придон.)	0,07	<0,01	~100	-	-	-
оз. Выгозеро (поверх.)	0,38	0,06	84	-	-	-
оз. Выгозеро (придон.)	0,41	0,06	85	-	-	-

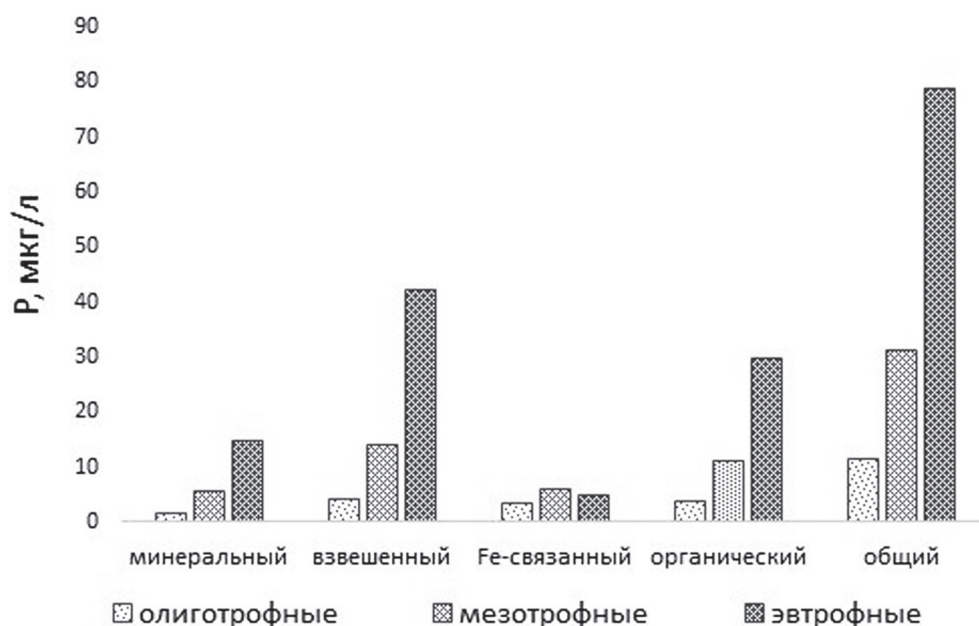


Рис. 3. Распределение важнейших форм фосфора в озерах Карелии с различным уровнем трофии

и гуминовыми кислотами, что подтверждается литературными данными. Как и большинство катионов других металлов, железо образует более прочные комплексы с фульвовыми кислотами, чем с гуминовыми [Линник, Набиванец, 1986]. Таким образом, обработка проб ДЭАЭ-целлюлозой приводит к одновременной адсорбции нескольких взаимосвязанных компонентов природных вод: смола поглощает фульвовые и гуминовые кислоты вместе с катионами железа, а оно в свою очередь увлекает за собой ту часть  $P_{\text{мин}}$  и  $P_{\text{общ}}$ , которая была связана с ним. При этом необходимо иметь в виду, что в ходе проведения адсорбции осаждаются и взвешенные вещества, поэтому разность  $P_{\text{общ}}$  до и после адсорбции характеризует сумму взвешенного и железосвязанного фосфора. Следовательно, для определения концентрации последнего из этой суммы необходимо вычесть концентрацию  $P_{\text{взв}}$ , найденную при центрифугировании проб воды (табл. 2). В некоторых пробах воды, особенно эвтрофных озер (оз. Крошнозеро, Яндомозеро), в летний период 2011 г. содержащих большое количество планктоногенного ОВ, концентрация фосфора после адсорбции оказалась выше, чем после центрифугирования. Это можно объяснить тем, что при центрифугировании проб происходит частичное осаждение железосвязанного фосфора. После адсорбции проб воды на ДЭАЭ-целлюлозе и удаления взвешенного и железосвязанного фосфора в растворе остается часть органического фосфора, входящая

в состав ОВ автохтонного происхождения – фосфорилированных углеводов, липидов, нуклеиновых кислот и продуктов их частичной деградации [Stevens, Stewart, 1982].

Как видно из таблиц 2 и 4, концентрация  $P_{\text{орг}}$  изменяется в очень широких пределах в вегетационный период 2011 г., а в среднегодовом плане по результатам 2012–2013 гг. она отличается достаточной стабильностью для различных групп водных объектов. Из полученных данных видно, что органический фосфор вносит существенный вклад в общее содержание этого элемента (около 85 % от  $P_{\text{общ}}$ ).

Данные, полученные нами для большого числа обследованных в 2011 г. озер, позволили оценить зависимость содержания важнейших форм фосфора ( $P_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{мин}}$ ,  $P_{\text{взв}}$  и  $P_{\text{Fe-связ}}$ ) от уровня трофии водоемов (рис. 3). Как видно из этого рисунка, для всех групп озер наблюдается одинаковая закономерность: наибольшее содержание всех форм фосфора отмечено в эвтрофных водоемах, а наименьшее – в олиготрофных. Относительное содержание основных форм фосфора также постоянно для озер различного трофического статуса. Наибольшая доля приходится на взвешенный фосфор, а относительное содержание железосвязанного фосфора также достаточно велико. Так, в мезотрофных озерах его доля сопоставима с долей взвешенного фосфора. Минеральный фосфор составляет наименьшее относительное содержание во всех группах озер.

Таблица 4. Среднегодовые концентрации различных форм фосфора в исследованных водоемах в 2012–2013 гг.

Водный объект	Формы фосфора, мкг/л							
	До адсорбции			После адсорбции		Расчетные		
	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{раст}}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{орг}}$	$P_{\text{взв}}$	$P_{\text{Fe-связ}}$
2012 г.								
оз. Урозеро	8	3	-	4	2	5	-	-
оз. Крошнозеро	63	23	36	25	10	40	27	11
оз. Урос	8	1	4	3	1	7	4	1
оз. Вендюрское	17	2	7	3	2	15	10	4
оз. Святозеро	91	15	22	15	7	76	69	7
оз. Вегарус	16	3	7	6	2	13	9	1
оз. Салонъярви	21	2	9	6	2	19	12	3
оз. Яндомозеро	27	1	7	5	2	26	20	2
оз. Валгомозеро	20	2	8	6	2	18	12	2
2013 г.								
оз. Онежское (центр)	9	1	7	5	1	8	2	2
Петрозаводская губа	21	3	13	9	1	18	8	4
Кондопожская губа	23	7	15	11	3	16	8	4
р. Шуя (устье)	51	10	30	18	4	41	21	12
оз. Шотозеро	29	4	23	15	2	25	6	8
оз. Сямозеро	28	6	14	11	3	22	14	3
оз. Каменное	10	1	7	5	0	9	3	2
губа Камалахта	9	1	8	6	1	8	1	2

Как видно из рисунка 3, закономерности распределения  $P_{\text{орг}}$  в целом совпадают с аналогичными тенденциями для общего, взвешенного и минерального фосфора. Что касается абсолютных значений концентраций  $P_{\text{орг}}$ , то они несколько выше, чем тот же показатель  $P_{\text{мин}}$  и  $P_{\text{взв}}$  во всех группах озер.

В 2012–2013 гг. проводились сезонные исследования распределения различных форм фосфора в выбранных водоемах (рис. 1). По среднегодовому содержанию  $P_{\text{общ}}$  к олиготрофным ( $\leq 11$  мкг/л) были причислены: Урозеро, Урос, Вендюрское, Вегарусъярви, Онежское (центральная часть озера) и Каменное; к мезотрофным (20 мкг/л) – Салонъярви, Валгомозеро, Яндомозеро, Шотозеро, Сямозеро, Петрозаводская и Кондопожская губы Онежского озера и к эвтрофным (53 мкг/л) – Святозеро, Крошнозеро и река Шуя.

Среднегодовое содержание  $P_{\text{мин}}$  и  $P_{\text{общ}}$  в целом соответствовало трофическому статусу озер (табл. 4). Для олиготрофных водоемов концентрация  $P_{\text{мин}}$  не превышала 5 (в среднем 2) мкг/л, а  $P_{\text{общ}}$  – 11 (в среднем 8) мкг/л. В эвтрофных озерах эти значения были намного выше:  $P_{\text{мин}}$  – до 34, а  $P_{\text{общ}}$  – до 68 мкг/л. В оз. Святозеро в летний период была зафиксирована аномально высокая концентрация  $P_{\text{общ}}$  – 222 мкг/л, когда в нем наблюдалось интенсивное цветение воды. Это связано

с тем, что отбор проб осуществлялся в истоке озер, который был забит большим количеством планктоногенной взвеси. Аналогичная ситуация наблюдалась в оз. Крошнозеро летом 2011 г. Что касается взвешенного фосфора, то его концентрация изменялась в широких пределах от 1 до 36 мкг/л. Наименьшие значения были отмечены для олиготрофных озер Урос, Каменное и центральной части Онежского озера, а максимальные – для эвтрофных водоемов Крошнозеро, Святозеро, р. Шуя и мезотрофного оз. Яндомозеро. Среднегодовое содержание железосвязанного фосфора в исследованных водных объектах составило 2–30 мкг/л, а его доля от  $P_{\text{общ}}$  – около 15 %. То есть обработка проб воды на ДЭАЭ-целлюлозе дает возможность оценить не только содержание органических веществ аллохтонного происхождения (гуминовых и фульвовых кислот), но и долю железосвязанного с ними фосфора.

В таблице 5 приведены среднегодовые концентрации железа общего и величины ПО в исходной, центрифугированной воде и в воде после адсорбции гумусовых веществ в исследуемых водоемах в 2012–2013 г. В целом наблюдается сходная с данными летнего периода 2011 г. картина, а именно – снижение содержания  $Fe_{\text{общ}}$  и значения ПО после удаления взвешенных и гумусовых веществ. Степень

Таблица 5. Средние концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  и величины ПО в исходной, центрифугированной воде и после адсорбции гуминовых веществ в выбранных водоемах в 2012–2013 гг.

Водный объект	Fe <sub>общ</sub> , мг/л			% адсорб. Fe <sub>общ</sub>	ПО, мгО/л		
	исходная	центр.	после адсорбции		исходная	центр.	после адсорбции
2012 г.							
оз. Урозери	0,06	-	0,03	56	3,0	2,9	0,8
оз. Крошнозеро	0,59	-	0,19	68	16,6	13,9	3,7
оз. Урос	0,13	0,06	0,04	74	5,1	3,9	1,5
оз. Вендорское	0,21	0,1	0,08	63	7,7	7,6	2,1
оз. Святозеро	0,15	0,05	0,03	80	6,7	6,4	2,1
оз. Вегарус	0,68	-	0,39	42	18,9	18,8	4,0
оз. Салонъярви	0,84	-	0,29	65	25,9	25,3	4,6
оз. Яндомозери	0,20	-	0,07	64	10,3	8,5	2,5
оз. Валгомозери	0,06	-	0,03	50	7,7	7,1	3,8
2013 г.							
оз. Онежское (центр)	0,12	0,05	0,02	83	7,6	7,5	2,1
Петрозаводская губа	0,16	0,16	0,09	44	9,4	9,3	2,8
Кондопожская губа	0,15	0,07	0,05	67	9,0	8,7	2,4
р. Шуя	1,07	0,57	0,29	73	18,1	17,4	5,0
оз. Шотозери	1,23	0,71	0,35	72	23	22,2	3,7
оз. Сямозери	0,42	0,20	0,17	60	9,8	9,5	3,3
оз. Каменное	0,18	-	-	-	8,6	8,3	2,5
губа Камалахта	0,46	-	-	-	14,2	13,6	4,5

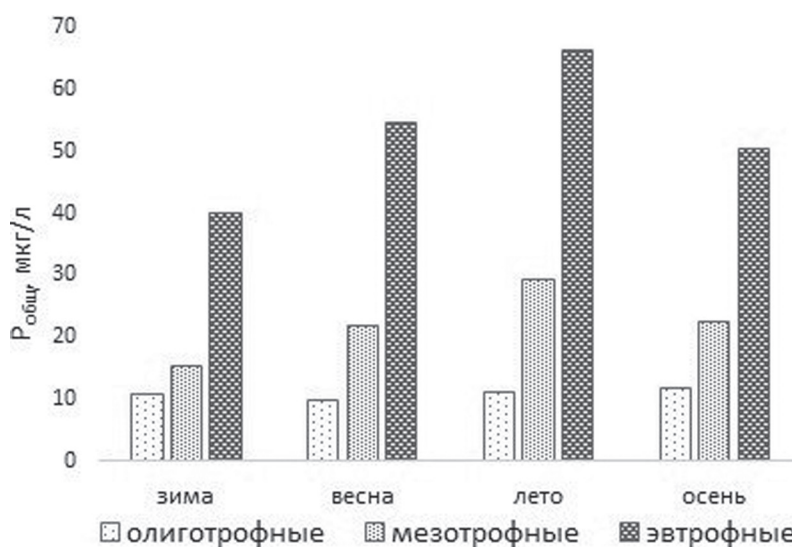


Рис. 4. Сезонное распределение общего фосфора в водных объектах Карелии с различным уровнем трофии в 2012–2013 гг.

адсорбции железа общего составляет 42–83 % для различных водоемов и в среднем достигает 64 %.

Что касается сезонной зависимости, то по данным 2012–2013 гг. она лучше всего проявляется для  $P_{\text{общ}}$  вследствие более высокой его концентрации. Накопление  $P_{\text{общ}}$  в воде происходит в весенний и особенно в летний сезон (рис. 4). Также в этих условиях замедляется процесс захоронения фосфора

в донных отложениях. Наиболее это заметно для эвтрофных водоемов, в которых в вегетационный период концентрация  $P_{\text{общ}}$  практически достигает 70 мкг/л (в оз. Святозеро, как указывалось выше, 222 мкг/л). В то же время олиготрофные озера характеризуются слабой сезонной изменчивостью содержания общего фосфора.

Сезонное распределение основных форм фосфора было изучено для различных (по



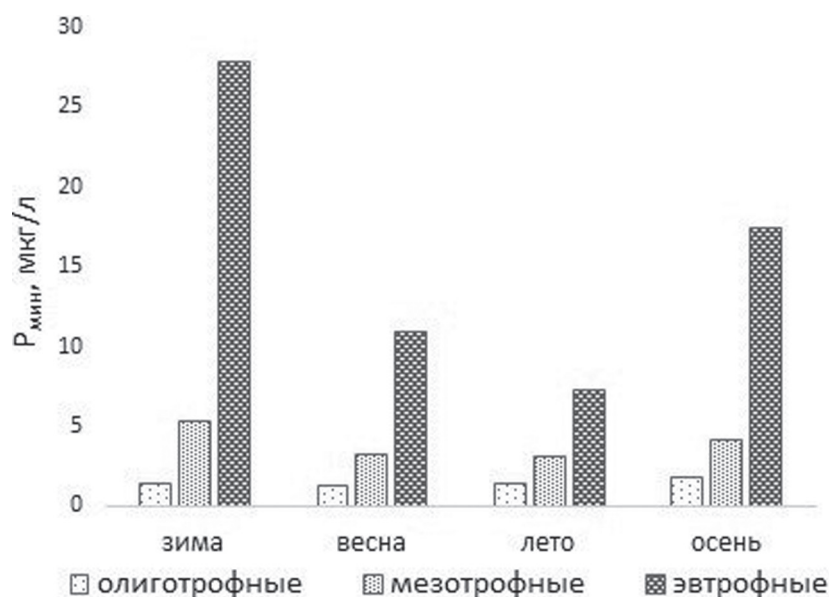


Рис. 5. Содержание минерального фосфора в разнотипных водоемах в 2012–2013 гг. в различные гидрологические сезоны

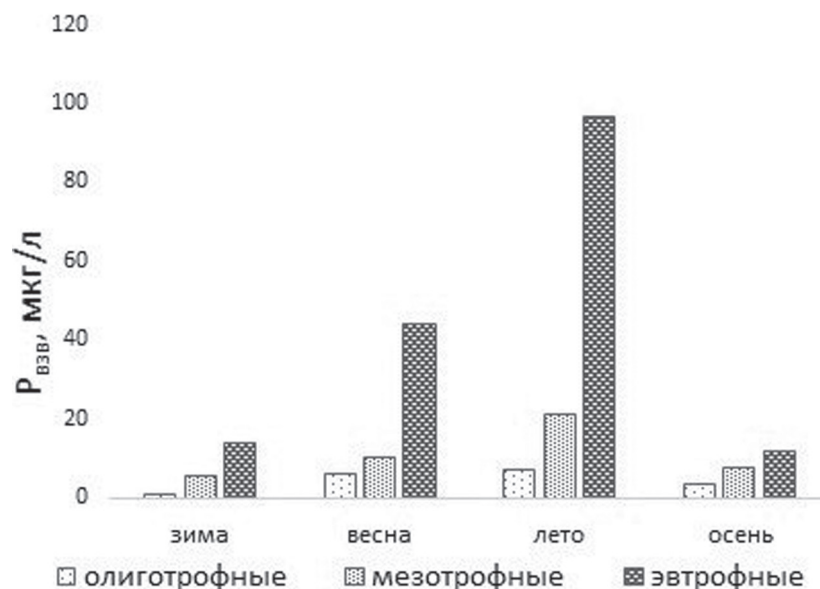


Рис. 6. Содержание взвешенного фосфора в разнотипных водоемах в 2012–2013 гг. в различные гидрологические сезоны

уровню трофии) озер по данным 2012–2013 гг. (рис. 5–7, 9). Как видно из рисунка 5, содержание  $P_{\text{мин}}$ , как и  $P_{\text{общ}}$ , выше всего в эвтрофных озерах (7–28 мкг/л), а меньше всего – в олиготрофных (1–2 мкг/л). Спад концентрации минерального фосфора приходится на весну и особенно на лето. Это можно объяснить резкой активизацией процесса первичной продукции ОВ в результате фотосинтеза, за счет чего происходит потребление  $P_{\text{мин}}$  фитопланктоном. Похожая, но менее выраженная зависимость наблюдается и для мезотрофных озер, а для олиготрофных

вследствие очень низкого содержания  $P_{\text{мин}}$  она практически не прослеживается.

С другой стороны, в сезонном распределении взвешенного фосфора наблюдается обратная зависимость (рис. 6). Накопление  $P_{\text{взв}}$  происходит именно весной и особенно летом, как указывалось выше для  $P_{\text{общ}}$ , в результате вегетации планктона. Кроме того, резкое увеличение взвешенного фосфора в эвтрофных водоемах наблюдалось в период цветения воды. Так, в оз. Святозеро летом 2012 г. содержание  $P_{\text{взв}}$  составило 192 мкг/л (86 % от  $P_{\text{общ}}$ ).

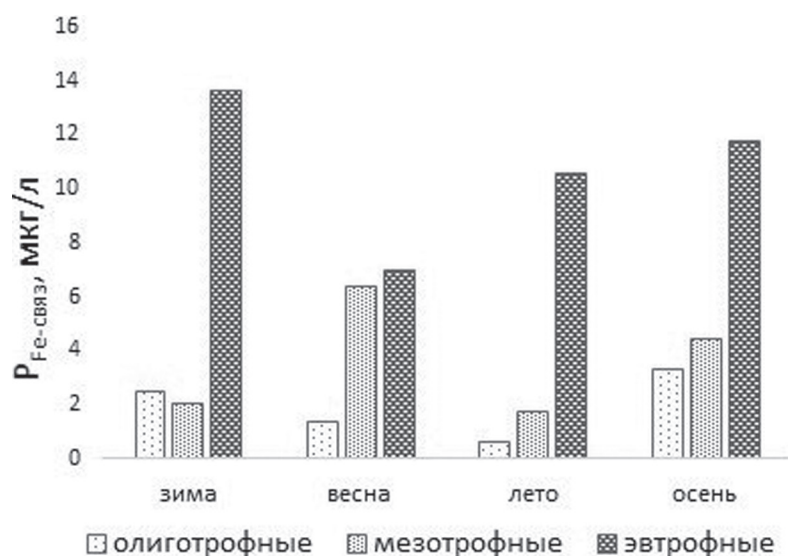


Рис. 7. Содержание Fe-связанного фосфора в разнотипных водоемах в 2012–2013 гг. в различные гидрологические сезоны

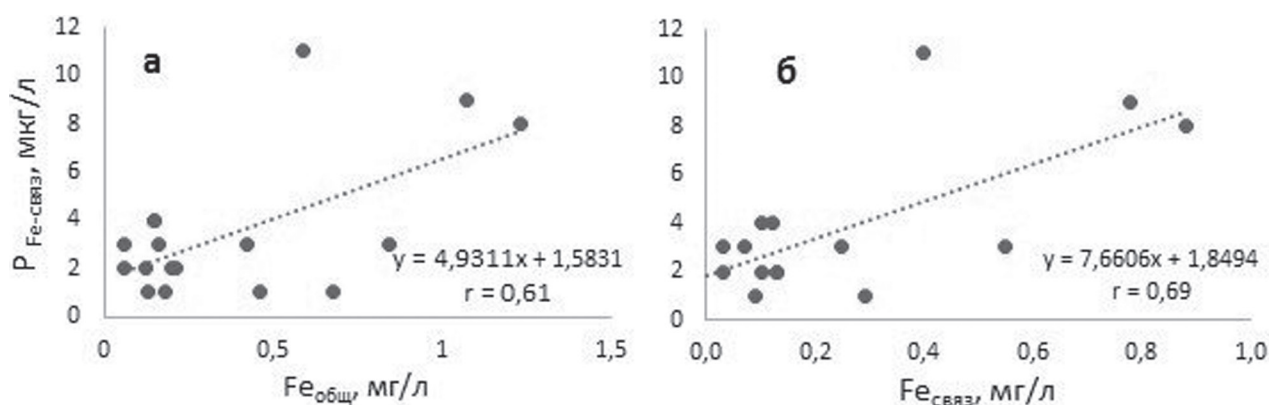


Рис. 8. Зависимость среднегодового содержания железосвязанного фосфора от концентрации общего (а) и связанного железа (б) в выбранных водных объектах в 2012–2013 гг.

Менее всего сезонной изменчивости подвержено распределение железосвязанного фосфора (рис. 7), что позволяет отнести его к консервативному химическому показателю состояния водного объекта. В эвтрофных озерах его содержание варьирует в пределах 23–26 мкг/л, в олиготрофных – 5–7 мкг/л, а в мезотрофных – 8–23 мкг/л. Очевидно, что концентрации  $P_{\text{Fe-связз}}$  определяются в первую очередь содержанием  $Fe_{\text{общ}}$  и ОВ в водоемах, а именно эти показатели относительно постоянны в сезонном плане.

В связи с этим нами были построены графики зависимости среднегодового содержания железосвязанного фосфора в исследованных в 2012–2013 гг. водных объектах от общего и связанного с гумусовыми веществами железа (после удаления их адсорбцией на ДЭАЭ-целлюлозе) (рис. 8). В обоих случаях (особенно во втором) получены удовлетворительные

корреляции, подтверждающие существование взаимосвязи концентрации железа и фосфора, связанного с ним, в водоемах гумидной зоны.

Что касается сезонного распределения  $P_{\text{орг}}$ , то наибольшее его содержание отмечено в вегетационный период, весной и летом, во всех группах озер (рис. 9). В этот период происходит активное потребление минерального фосфора бактерио- и фитопланктоном, в результате чего в водоемах накапливается  $P_{\text{орг}}$ . В осенний и зимний периоды, наоборот, происходит деструкция ОВ и активизируется накопление минерального фосфора.

На рисунке 10 показана зависимость концентрации  $P_{\text{орг}}$  от содержания автохтонного ОВ ( $ХПК_{\text{авт}}$ ), подтверждающая взаимосвязь между этими показателями. Как было указано ранее, часть  $P_{\text{орг}}$  входит в состав различных ОВ автохтонного происхождения, так что наличие этой зависимости является вполне логичным.

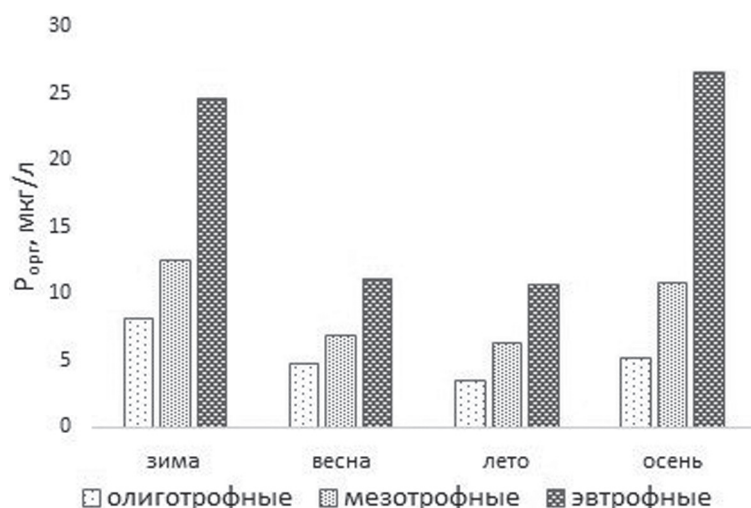


Рис. 9. Содержание органического фосфора в разнотипных водоемах в 2012–2013 гг. в различные гидрологические сезоны

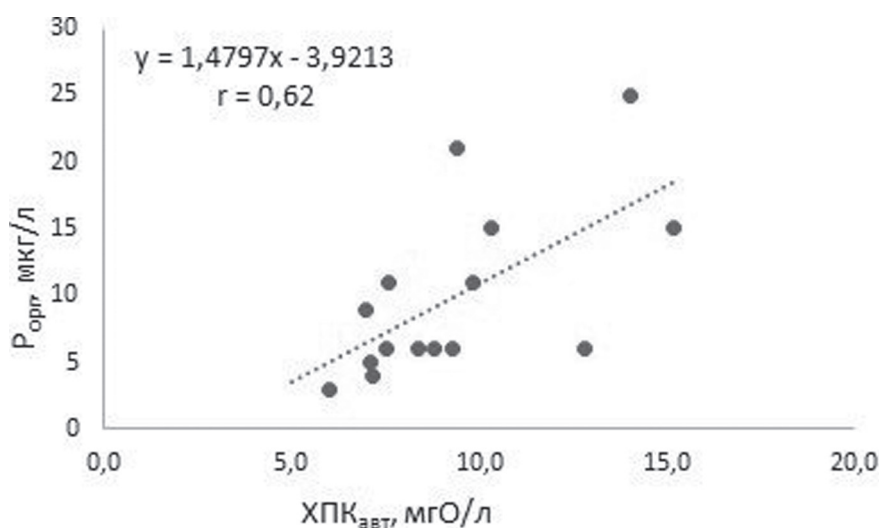


Рис. 10. Зависимость содержания органического фосфора от ХПК<sub>авт</sub> в исследованных водоемах

## Заключение

В большинстве озер (75 %) содержание  $P_{\text{общ}}$  было менее 26 мкг/л, в 50 % озер оно находилось в пределах 10–26 мкг/л, в 25 % – менее 10 мкг/л. Проведенные в 2011–2013 гг. наблюдения на большом числе разнотипных водных объектов Карелии позволили установить основные закономерности содержания и распределения основных форм фосфора в водоемах гумидной зоны.

Минеральный, или «реакционноспособный», фосфор, представленный неорганическими фосфатами, составляет от 5 до 42 % (в среднем 15 %) от  $P_{\text{общ}}$ , а его концентрация наиболее подвержена сезонной изменчивости. Наименьшее его содержание наблюдается в вегетационный период за счет активного потребления фитопланктоном в результате процесса фотосинтеза.

Содержание взвешенного фосфора меняется в очень широких пределах – от 2 до 86 % (в среднем 40 %) от  $P_{\text{общ}}$ . Его доля возрастает в весенний и достигает максимума в летний период за счет активного фотосинтеза и поступления речных вод, содержащих большое количество взвешенных веществ. Наибольшим постоянством характеризуется концентрация железосвязанного фосфора, что является важной особенностью водоемов гумидной зоны. Некоторая часть его, по-видимому, входит в состав  $P_{\text{взв}}$  и незначительно меняется от сезона года и составляет в среднем около 15 %. Получена хорошая корреляция между содержанием железа и железосвязанного фосфора в поверхностных водах гумидной зоны.

Органический фосфор вносит существенный вклад в общий баланс фосфора в выбранных водоемах. На его долю приходится около

85 % от  $P_{\text{общ}}$ . При этом следует отметить, что это относится как к фосфору, входящему в состав автохтонного ОВ, которое является лабильным и достаточно легко подвергается трансформации, так и к  $P_{\text{орг}}$ , связанному с аллохтонным ОВ, который попадает в состав взвешенного и железосвязанного фосфора, но эту долю оценить достаточно сложно.

Составлен баланс содержания основных форм фосфора – минерального, взвешенного, железосвязанного и органического в составе общего (валового) фосфора. При разработанном нами методическом подходе некоторые формы этого элемента попадают в различные из перечисленных групп, например,  $P_{\text{Fe-связ}}$  частично может входить в состав  $P_{\text{взв}}$ , а  $P_{\text{орг}}$  – во все остальные группы. Поэтому их сумма несколько превышает валовое содержание  $P_{\text{общ}}$  в исходной воде (в среднем 10–20 %). Тем не менее нам удалось с достаточной степенью достоверности оценить вклад каждой из этих форм фосфора в его общий баланс.

## Литература

Алекин О. О. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. 444 с.

Линник П. И., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.

## References

Alekin O. O. Osnovy gidrokhimii [Principles of hydrochemistry]. Leningrad: Gidrometeorologicheskoe izd-vo, 1970. 444 p.

Linnik P. I., Nabivanec B. I. Formy migratsii metallov v presnykh poverhnostnykh vodakh [Forms of metal migration in fresh surface waters]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1986. 270 p.

Lozovik P. A. Gidrogeohimicheskie kriterii sostojanija poverhnostnykh vod gumidnoj zony i ih ustojchivosti k antropogennomu vozdeystviyu [Hydrogeochemical criteria of the state of surface waters the in humid zone and their tolerance to anthropogenic impact]: Summary of DSc. (Dr. of Chem.). Petrozavodsk, 2006. 60 p.

Lozovik P. A. Geokhimicheskaya klassifikatsiya poverkhnostnykh vod gumidnoi zony na osnove ikh kislotno-osnovnogo ravnovesiya [Geochemical classification of surface waters in humid zone based on their acid – base equilibrium]. *Vodnye resursy* [Water resources]. 2013. Vol. 40, no. 6. P. 583–593. doi: 10.7868/S0321059613060072

Lozovik P. A., Musatova M. V. Metodika razdelenija organicheskogo veshhestva prirodnykh vod adsorbtsiej na dijetilaminojetilcelljuloze na avtohtonnuju i allohtonnuju

Lozovik P. A. Gidrogeohimicheskie kriterii sostojanija poverhnostnykh vod gumidnoj zony i ih ustojchivosti k antropogennomu vozdeystviyu: avtoref. dis. ... dokt. him. nauk. Petrozavodsk, 2006. 60 s.

Lozovik P. A. Geokhimicheskaya klassifikatsiya poverhnostnykh vod gumidnoj zony na osnove ikh kislotno-osnovnogo ravnovesiya // *Vodnye resursy*. 2013. T. 40, № 6. С. 583–593. doi: 10.7868/S0321059613060072

Lozovik P. A., Musatova M. V. Metodika razdelenija organicheskogo veshhestva prirodnykh vod adsorbtsiej na dijetilaminojetilcelljuloze na avtohtonnuju i allohtonnuju sostavljajushhie // *Vestnik MГОУ*. Серия: Естественные науки. 2013. № 3. С. 63–68.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л. В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.

Linnik P. N., Ivanechko Ya. S., Linnik R. P., Zhezherya V. A. Humic Substances in Surface Waters of the Ukraine // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83, no. 13. P. 2715–2730. doi: 10.1134/S1070363213130185

Ryzhakov A. V., Sabylina A. V. Phosphatase Activity and Turnover Rate in Lakes Ladoga and Onega // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85, no. 13. P. 2938–2941. doi: 10.1134/S1070363215130101

Stevens R. J., Stewart B. M. Concentration, fractionation and characterisation of soluble organic phosphorus in river water entering Lough Neagh // *Water Research*. 1982. Vol. 16, no. 11. P. 1507–1519.

Поступила в редакцию 11.02.2016

sostavljajushhie [Separation of organic materials of nature waters into autochthonous and allochthonous components by diethylaminoethyl-cellulose adsorption]. *Vestnik MГОУ*. Serija: Estestvennye nauki [Bulletin MSRU. Ser. Natural sciences]. 2013. No. 3. P. 63–68.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Част' 1 [Manual on chemical analysis of surface waters. Pt. 1]. Ed. L. V. Boevaja. Rostov-on-Don: NOK, 2009. 1044 p.

Linnik P. N., Ivanechko Ya. S., Linnik R. P., Zhezherya V. A. Humic Substances in Surface Waters of the Ukraine. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83, no. 13. P. 2715–2730. doi: 10.1134/S1070363213130185

Ryzhakov A. V., Sabylina A. V. Phosphatase Activity and Turnover Rate in Lakes Ladoga and Onega. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85, no. 13. P. 2938–2941. doi: 10.1134/S1070363215130101

Stevens R. J., Stewart B. M. Concentration, fractionation and characterisation of soluble organic phosphorus in river water entering Lough Neagh. *Water Research*. 1982. Vol. 16, no. 11. P. 1507–1519.

Received February 11, 2016

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

### **Рыжаков Александр Вадимович**

старший научный сотрудник лаб. гидрохимии  
и гидрогеологии, к. х. н., доц.  
Институт водных проблем Севера  
Карельского научного центра РАН  
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185030  
тел.: (8142) 576541

### **Зобкова Мария Валентиновна**

главный химик лаборатории гидрохимии и гидрогеологии  
Институт водных проблем Севера  
Карельского научного центра РАН  
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185030  
эл. почта: rincalika21@yandex.ru  
тел.: (8142) 576541

### **Лозовик Петр Александрович**

зав. лабораторией гидрохимии и гидрогеологии, д. х. н.  
Институт водных проблем Севера  
Карельского научного центра РАН  
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185030  
эл. почта: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru  
тел.: (8142) 576541

## CONTRIBUTORS:

### **Ryzhakov, Aleksandr**

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
50 A. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
tel.: (8142) 576541

### **Zobkova, Mariya**

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
50 A. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: rincalika21@yandex.ru  
tel.: (8142) 576541

### **Lozovik, Petr**

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
50 A. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: lozovik@nwpi.krc.karelia.ru  
tel.: (8142) 576541